Die alkalische Enthalogenierung von Polyhalogenverbindungen und ihre Beschleunigung durch protonaktive Substanzen

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
zu Würzburg

Vorgelegt von:
Diplom-Chemiker
Klaus Wöhlisch
aus Würzburg

Referenten:
Prof. Dr. G. Fischer
Priv. Doz. Dr. A. Roedig

Würzburg 1954

Tag der mündl. Prüfung:

21 Juli 1954

R.U.H.V.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die alkalische Enthalogenierung von Polyhalogenverbindungen und ihre Beschleunigung durch protonaktive Substanzen

(Auszug)

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war eine Beobachtung von A. ROEDIG*), der fand, daß die Dechlorierung von Hexachloraethan mittels alkoholischer Kalilauge durch Acetonzusatz ungemein beschleunigt wird. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen praktisch augenblicklich, wobei sich als Dechlorierungsprodukt Tetrachloraethylen in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen läßt. Ohne Acetonzusatz kann dagegen die Enthalogenierung des Hexachloraethans nur durch sehr verschärfte Reaktionsbedingungen erzwungen werden. Die Umsetzung läßt sich summarisch folgendermaßen formulieren:

$$CCl_3 - CCl_3 + 2\,KOH \longrightarrow CCl_2 = CCl_2 + KCl + KOCl + H_2O.$$

Das Wesen der Reaktion besteht demnach in der Abspaltung zweier Chloratome in 1,2-Stellung unter Errichtung einer C = C - Doppelbindung, was sonst im allgemeinen nur bei der Einwirkung von Metallen auf Halogenverbindungen zu beobachten ist.

Durch Verwendung von Aceton als Lösungsmittel ließ sich nun die am Hexachloraethan beobachtete Grundreaktion auf eine Reihe weiterer Polychlorverbindungen ähnlichen Bautyps übertragen. So wurden in präparativen Ansätzen unter 1,2-Dechlorierung Phenylpentachloraethan in Phenyltrichloraethylen, Dekachlorbutan in Hexachlorbutadien und Dodekachlorcyclohexan in Hexachlorbenzol übergeführt. Analog zum Hexachloraethan erfolgte bei den verwendeten Substanzen mit aethanolischer Kalilauge allein in der Kälte keine bemerkenswerte Chlorabspaltung, während in Gegenwart von Aceton schon bei Zimmertemperatur in kürzester Zeit fast durchweg vollständiger Umsatz erreicht wurde. Auch einige Brom- bzw. gemischte Chlor-Bromverbindungen wurden in Aceton mit aethanolischer Kalilauge zur Reaktion gebracht, wobei die 1,2-Dehalogenierung teilweise sogar bis zur Acetylenstufe ging, wie dies z.B. bei der De-

bromierung des Hexabromaethans oder des Hexabrombutens der Fall war. Bevorzugt wurde bei Chlor-Bromverbindungen das lockere gebundene Brom eliminiert.

Auf der Aethylenstufe ließ sich die Debromierung des Hexabromaethans aufhalten, wenn Natriumjodid als milderes Enthalogenierungsmittel verwendet wurde. Überhaupt konnten bei einzelnen Verbindungen mit Natriumjodid in Aceton ebenfalls 1,2-Dehalogenierungen durchgeführt werden.

Unter 1,2-Debromierung reagierten übrigens bei Anwesenheit von Aceton auch einige Substanzen, bei denen die Möglichkeit der Halogenwasserstoffabspaltung gegeben war, so ging z.B. α-Stilbendibromid in Stilben über.

Der Einfluß von Aceton auf Dehydrochlorierungen wurde ebenfalls studiert und zwar an einigen Verbindungen, die mit alkoholischer Kalilauge allein nur verhältnismäßig schwer zu enthalogenieren sind. Es waren dies verschiedene Diphenyl-di und tri-chloräthane (z.B. DDT). Auch hier erhöhte ein Acetonzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit ganz beträchtlich, sodaß die betreffenden Substanzen (unter normaler HCl-Abspaltung) präparativ in kürzester Zeit in die entsprechenden Aethylene übergeführt werden konnten. Bei Solvolysereaktionen im alkalischen Medium blieb ein Zusatz von Aceton — im Gegensatz zu den bisher besprochenen reinen Eliminierungsreaktionen — in der Mehrzahl der untersuchten Fälle ohne Wirkung, was wohl auf einen grundsätzlich anderen Reaktionsmechanismus zurückzuführen ist.

Erwähnt sei noch, daß sich u.a. Hexachloraethan, Tetrachlorkohlenstoff oder DDT bei Acetonzusatz mit alkoholischer Lauge in kürzester Zeit enthalogenieren und durch Titration des ionisierten Chlors quantitativ bestimmen lassen.

Neben der präparativen Verwertung der Acetonaktivierung bei der alkalischen Enthalogenierung wurden Versuche durchgeführt, die Einblicke in den Reaktionsmechanismus geben sollten.

Es bestehen für die Beschleunigung der alkalischen Dehalogenierung des Hexachloraethans und verwandter Verbindungen bei Acetonzusatz prinzipiell zwei Möglichkeiten: a) Das Aceton wirkt katalytisch, b) es greift dadurch in das Reaktionsgeschehen ein, daß es selbst unter bleibender Veränderung mit umgesetzt wird.

Zunächst schien die zweite Möglichkeit die wahrscheinlichere, wobei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die primäre Halogenierung des Acetonenols durch das austretende Chlorkation (s.o.) angenommen wurde. Es ließen sich nämlich weitere Substanzen mit ähnlicher Wirkung wie Aceton auffinden, wobei fast durchweg nur Verbindungen mit Enolisationsmöglichkeit (meist Carbonylverbindungen) Einfluß auf die alkalische Dehalogenierung zeigten.

Die Annahme von der primären Reaktion eines Enols mußte jedoch wieder aufgegeben werden. Es konnten zwar in Reaktionssystemen, die nur aus Halogenverbindung, „Aktivator" und Alkali bestanden, Umsetzungsprodukte des Aktivators nachgewiesen werden; bei zusätzlicher Anwesenheit des leicht dehydrierbaren Aethylalkohols spielte sich jedoch die Oxydoreduktion in überwiegendem Maße zwischen dem Substanzpaar Hexachloraethan-Aethanol ab.

Die Reaktionsordnung, die bei allen untersuchten Halogenverbindungen und Aktivatoren in den verschiedensten Konzentrationen stets zweiter Ordnung war, schließt ebenfalls eine Umsetzung mit einem Enol aus. Vielmehr deutet sie auf einen katalytischen Einfluß des Aktivators hin.

Auf Grund der übereinstimmend nach zweiter Ordnung verlaufenden Reaktionen ließen sich durch Ermittlung und Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten unter verschiedenen äußeren Bedingungen weitere Gesetzmäßigkeiten für den Ablauf der aktivierten alkalischen Enthalogenierung ableiten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich abhängig (abgesehen von der jeweiligen Halogenverbindung)

a) von der Aceton- bzw. allgemein Aktivator-Konzentration. Bei der Dechlorierung des Hexachloraethans z.B. bewirkte eine Zunahme der Acetonkonzentration um jeweils 1,36 Mol/l eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das durchschnittlich Dreifache;

b) von der Natur des als Lösungsmittel für das Kaliumhydroxyd verwendeten Alkohols. Dabei vergrößerte sich die Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von primären über sekundären zu tertiären Alkoholen, ebenso bei zunehmendem Verzweigungsgrad, sowie mit steigendem Molekulargewicht;

c) in sehr weiten Grenzen vom Bau der aktivierenden Substanzen. Als gemeinsames Merkmal aller aktivierenden Verbindungen und

als Vorbedingung für beschleunigende Wirkung bei der alkalischen Dehalogenierung ergab sich dabei der Besitz von durch entsprechende Substitution reaktivierten Wasserstoffatomen, also eine gewisse C-H-Acidität.

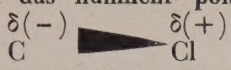
Zu den acidifizierenden Gruppierungen gehörte in erster Linie das Ketocarbonyl (z.B. in Aceton oder Acetophenon), das besonders bei Einbau in ringförmige Verbindungen, die betreffenden Substanzen zu sehr starker Beschleunigung der Halogenabspaltung befähigte (z.B. Cyclopentanon). Aber auch Stoffe mit H-Atomen, die durch die Cyan- (Benzylcyanid), die Sulfonylgruppe (Phenylbenzylsulfon) oder das Aldehydcarbonyl (Phenylacetaldehyd) reaktiviert waren, zeigten mehr oder weniger starke Wirkung.

Im übrigen erwiesen sich die g l e i c h e n Substanzen sowohl bei der 1,2-Dechlorierung, als auch bei der Dehydrochlorierung wirksam; jedoch war einmal der Einfluß auf die Dehydrochlorierung wesentlich schwächer und zum anderen waren die Abstufungen in der Wirksamkeit der Aktivatoren für beide Reaktionstypen durchaus verschieden. Dies läßt für die beiden Reaktionsarten eine unterschiedliche Wirkungsweise der Aktivatoren vermuten. Es werden daher für die 1,2-Dechlorierung und die Dehydrochlorierung und ihre Beschleunigung durch protonaktive Substanzen folgende Reaktionsmechanismen diskutiert:

1. Bei der Halogenwasserstoffabspaltung bildet sich bei Zusatz carbonylhaltiger Verbindungen zunächst eine Protonbrücke zwischen dem Carbonyl und dem H-Atom der Halogenverbindung aus, wodurch die C-H-Bindung geschwächt wird. Dieser Komplex vermag nun wesentlich leichter unter primärer Abspaltung des Wasserstoffatoms mit dem Alkali zu reagieren, als die einfache, nicht „aktivierte" Halogenverbindung. Ein analoger Mechanismus unter primärer Reaktion mit dem Wasserstoffatom liegt wohl auch bei der durch Acetonzusatz aktivierbaren Dehalogenierung des Chloroforms vor, die aus dem Rahmen der übrigen Solvolysereaktionen fällt (s.o.).

2. Grundsätzlich andersartig ist die Aktivierung der 1,2-Dechlorierung, indem sich zunächst durch Prototropie zwischen Aktivator und Hydroxylion unter Übertragung des reaktivierten H-Atoms nach

$$CH_3 - CO - CH_3 + OH' \rightleftarrows CH_3 - CO - CH_2' + OH_2$$

ein Carbeniation bildet, das nunmehr polarisierend auf die C-Cl-Bindung im Sinne von  wirkt. Die dadurch verminderte Ablösungsenergie des Halogenkations wird als eigentliche Ursache für die Reaktionsbeschleunigung angesehen.

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Vergrößerung der Aktivatorenkonzentration (s.o.) beruht hiernach lediglich auf der gesteigerten Bildungsmöglichkeit für das Carbeniation. Ferner läßt sich so der Einfluß der verschiedenen Alkohole (s.o.) dahingehend deuten, daß diese nach ihrer Dissociationsneigung (also in der Reihenfolge von tertiären über sekundäre zu primären) unter weiterer Prototropie mit dem Aktivator reagieren und dadurch den letzteren wieder inaktivieren.

*) A. ROEDIG. Habilitationsschrift Würzburg 1950. S. 9a